



特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類6 A61K 7/13, 7/09	A1	(11) 国際公開番号 WO99/40895 (43) 国際公開日 1999年8月19日(19.08.99)
(21) 国際出願番号 PCT/JP99/00523 (22) 国際出願日 1999年2月8日(08.02.99) (30) 優先権データ 特願平10/28797 1998年2月10日(10.02.98) JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 山発産業株式会社 (YAMAHATSU SANGYO KAISHA, LTD.)[JP/JP] 〒530-8234 大阪府大阪市北区堂島1丁目1番25号 Osaka, (JP) (72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてののみ) 辻野義雄(TSUJINO, Yoshio)[JP/JP] 神下崇子(KAMISHITA, Takako)[JP/JP] 〒557-0055 大阪府大阪市西成区千本南2丁目16番26号 山発産業株式会社 研究所内 Osaka, (JP) (74) 代理人 弁理士 青山 葆, 外(AOYAMA, Tamotsu et al.) 〒540-0001 大阪府大阪市中央区城見1丁目3番7号 IMPビル 青山特許事務所 Osaka, (JP)		(81) 指定国 AU, CA, CN, IN, JP, KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE) 添付公開書類 国際調査報告書
(54) Title: A PERMANENT WAVE AGENT COMPOSITION HAVING DYEING EFFECT AND METHOD FOR DYEING HAIR USING THE SAME (54) 発明の名称 染毛効果を有するパーマネントウェーブ剤組成物およびそれを用いる染毛方法 (57) Abstract A second agent composition for permanent wave treatment having a dyeing effect and a method for dyeing the hair which has been permanently waved. More particularly, a second agent composition for permanent wave treatment comprising a cationic dye having a quaternary nitrogen atom, which is optionally delocalizable, and a -X=N-bond wherein X represents a nitrogen atom or a -CH-bond, and a method for dyeing the hair which has been subjected to a permanent wave treatment using the cationic dye.		

(57)要約

染毛効果を有するパーマネントウェーブ第2剤組成物およびパーマネントウェーブ処理した毛髪の染毛方法を開示する。より詳細には、所望により非局在化できる第四級窒素原子と、 $-X=N-$ 結合（ここに、Xは、窒素原子または $-CH$ を意味する）を含むカチオン染料を配合してなるパーマネントウェーブ第2剤組成物および該カチオン染料を使用するパーマネントウェーブ処理した毛髪の染毛方法を開示する。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE	アラブ首長国連邦	ES	スペイン	LI	リヒテンシュタイン	SG	シンガポール
AL	アルバニア	FI	フィンランド	LK	スリ・ランカ	SI	スロヴェニア
AM	アルメニア	FR	フランス	LR	リベリア	SK	スロヴァキア
AT	オーストリア	GA	ガボン	LS	レソト	SL	シエラ・レオネ
AU	オーストラリア	GB	英国	LT	リトアニア	SN	セネガル
AZ	アゼルバイジャン	GD	グレナダ	LU	ルクセンブルグ	SZ	スワジランド
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GE	グルジア	LV	ラトヴィア	TD	チャード
BB	バルバドス	GH	ガーナ	MC	モナコ	TG	トーゴ
BE	ベルギー	GM	ガンビア	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BF	ブルキナ・ファソ	GN	ギニア	MG	マダガスカル	TM	トルクメニスタン
BG	ブルガリア	GW	ギニア・ビサウ	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TR	トルコ
BJ	ベナン	GR	ギリシャ		共和国	TT	トリニダード・トバゴ
BR	ブラジル	HR	クロアチア	ML	マリ	UA	ウクライナ
BY	ベラルーシ	HU	ハンガリー	MN	モンゴル	UG	ウガンダ
CA	カナダ	ID	インドネシア	MR	モーリタニア	US	米国
CF	中央アフリカ	IE	アイルランド	MW	マラウイ	UZ	ウズベキスタン
CG	コンゴ	IL	イスラエル	MX	メキシコ	VN	ヴェトナム
CH	スイス	IN	インド	NE	ニジェール	YU	ユーゴスラビア
CI	コートジボアール	IS	アイスランド	NL	オランダ	ZA	南アフリカ共和国
CM	カメルーン	IT	イタリア	NO	ノルウェー	ZW	ジンバブエ
CN	中国	JP	日本	NZ	ニュージーランド		
CU	キューバ	KE	ケニア	PL	ポーランド		
CY	キプロス	KG	キルギスタン	PT	ポルトガル		
CZ	チェコ	KR	韓国	RO	ルーマニア		
DE	ドイツ	KZ	カザフスタン	RU	ロシア		
DK	デンマーク	LC	セントルシア	SD	スーダン		
EE	エストニア			SE	スウェーデン		

明 細 書

染毛効果を有するパーマネントウェーブ剤組成物およびそれを用いる染毛方法

技術分野

- 5 本発明は、染毛効果を有するパーマネントウェーブ剤組成物およびそれを用いる染毛方法に関する。

背景技術

- 10 一般に、パーマネントウェーブ剤は、チオグリコール酸等を主成分とする第1剤（還元剤）と、過酸化水素、臭素酸カリウム、臭素酸ナトリウム等を主成分とする第2剤（酸化固定剤）から構成されるが、従来、これらに染毛効果を付与したものは見当たらない。

このような事情の下、本発明の第1の目的は、安定性、染着性および堅牢性に優れた、染毛効果を付与したパーマネントウェーブ剤を提供することにある。

- 15 本発明の第2の目的は、パーマネントウェーブ処理を施した毛髪を、上記の組成物で染毛することを特徴とする染毛方法を提供することにある。

発明の開示

- 20 本発明者らは、染毛効果を付与したパーマネントウェーブ剤を得べく、パーマネントウェーブ剤の第2剤に、従来から染毛剤の染料として汎用されている酸性染料や、タール系色素を包含する種々の染料を添加し、それらの安定性、染着性、光や加水分解に対する堅牢性（以下、単に堅牢性と称する）について検討した。その結果、近年、染毛剤の染料として適したものとして提案されているある種のカチオン染料（EP 7 1 4 9 5 4 A、WO 9 5 / 0 1 7 7 2 および WO 9 5 / 1 5 1 4 4（特表平8-507545号））が、安定性、染着性および堅牢性において最も優れていることを見出した。また、該カチオン染料を使用して、パーマネントウェーブ処理した毛髪を染毛すると、パーマネントウェーブ効果に影響を及ぼすことなく、高い染着性を有する染毛が行えることも見出した。
- 25

すなわち、本発明は、これらの本発明者らの新規な知見に基づいて完成された

ものであり、その第1の態様において、所望により非局在化できる第四級窒素原子と、 $-X=N-$ 結合（ここに、Xは、窒素原子または $-CH-$ を意味する）を含むカチオン染料を配合してなるパーマネントウェーブ第2剤組成物を提供する。

本発明の第1の態様においては、高い染着効果および染着堅牢効果を有するパーマネントウェーブ第2剤を提供することができる。

また、本発明は、第2の態様において、パーマネントウェーブ処理を施した毛髪を、所望により非局在化できる第四級窒素原子と、 $-X=N-$ 結合（ここに、Xは、窒素原子または $-CH-$ を意味する）を含むカチオン染料を配合してなる組成物で染毛することを特徴とする染毛方法を提供する。

本発明の第2の態様においては、パーマネントウェーブ効果に影響を与えることなく、高い染着効果および染着堅牢性を奏する染毛方法が提供される。

以下、本発明を第1の態様および第2の態様の順に詳細に説明する。

[第1の態様]

本発明の第1の態様に係るパーマネントウェーブ第2剤は、従来のパーマネントウェーブ第2剤に上記のカチオン染料を配合ないしは組み合わせたものである。

本発明の第1の態様に使用されるカチオン染料のより具体的な例としては、式(I)：



[式中、Zは、窒素原子または $-CH-$ ；AおよびBは、所望により1個以上のハロゲン原子あるいは1個以上の NR_1R_2 基または OR_1 基で置換されていてもよい芳香族ベンゼン環または複素環； R_1 および R_2 は、同一または異なって、各々、水素、 C_{1-8} アルキル、 C_{1-4} ヒドロキシアルキルまたはフェニル； X^- は、アニオンを意味する]

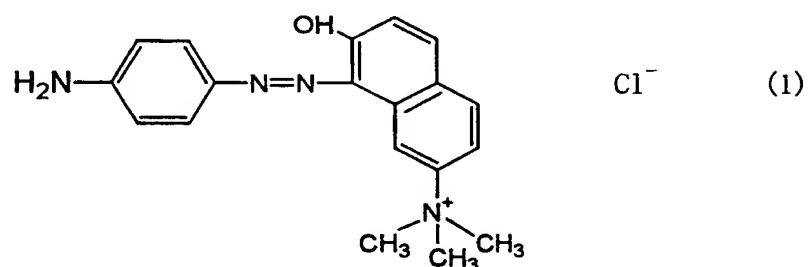
で示されるカチオン染料が挙げられる。これらは、上記のEP 7 1 4 9 5 4 A、WO 9 5 / 0 1 7 7 2 および WO 9 5 / 1 5 1 4 4（特表平 8 - 5 0 7 5 4 5 号）に詳細に記載されている。

好ましいアニオンとしては、クロライド、メチルサルフェート等が挙げられ

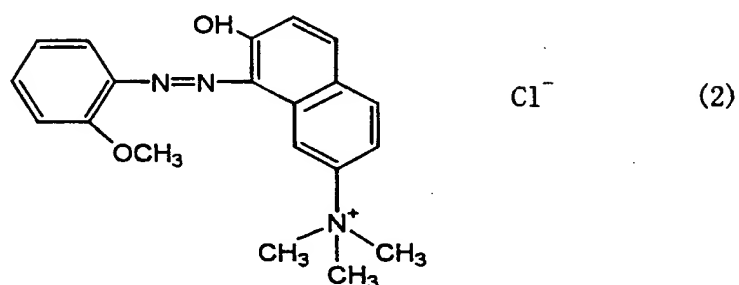
3

る。

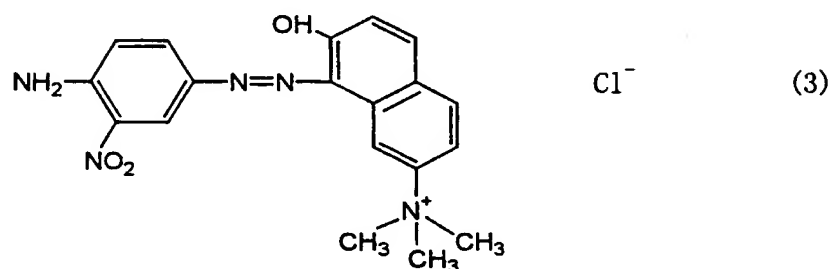
カチオン染料の代表的な例としては、



5 で示される 4-アミノフェニルアゾー 2-ヒドロキシ-8-トリメチルアンモニウムナフタレン・クロライド、



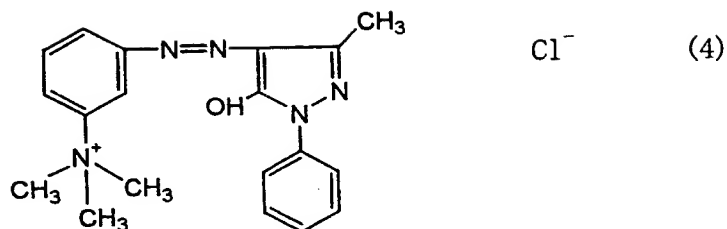
で示される 2-メトキシフェニルアゾー 2-ヒドロキシ-8-トリメチルアンモニウムナフタレン・クロライド、



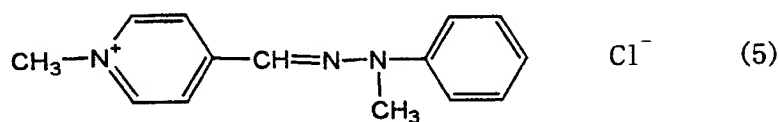
10

で示される 4-アミノ-3-ニトロフェニルアゾー 2-ヒドロキシ-8-トリメチルアンモニウムナフタレン・クロライド、

4

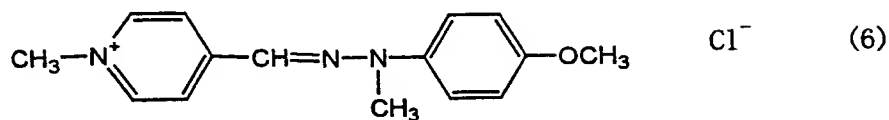


で示される 3-トリメチルアンモニウムフェニルアゾ-4-N-フェニル-2-メチル-5-ヒドロキシピラゾール・クロライド、



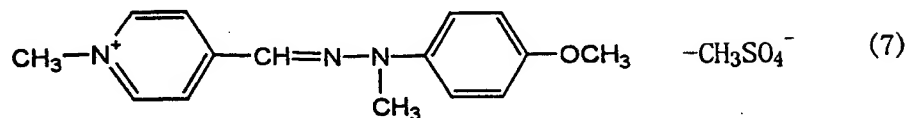
5

で示される (1-メチル-1-フェニル)-2-(1-メチン-4-N-メチルピリジニリウム) ヒドラジン・クロライド、



で示される (1-メチル-1-パラメトキシフェニル)-2-(1-メチン-4-N-メチルピリジニリウム) ヒドラジン・クロライド、

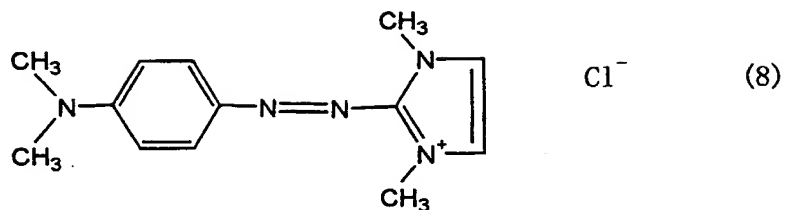
10



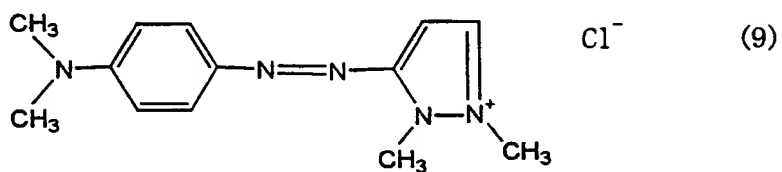
で示される (1-メチル-1-パラメトキシフェニル)-2-(1-メチン-4-N-メチルピリジニリウム) ヒドラジン・メチルサルフェート、

15

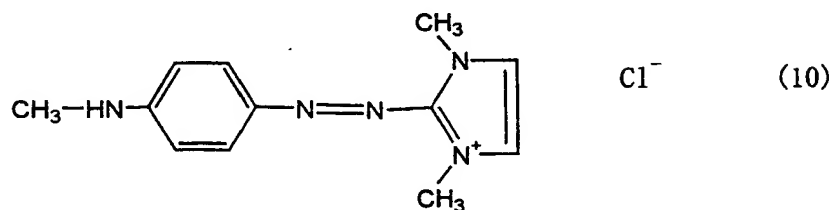
5



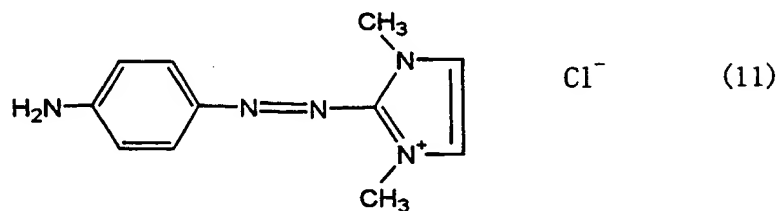
で示される 4-ジメチルアミノフェニルアゾ-2 N-メチル-5 N-メチルイミダゾリリウム・クロライド、



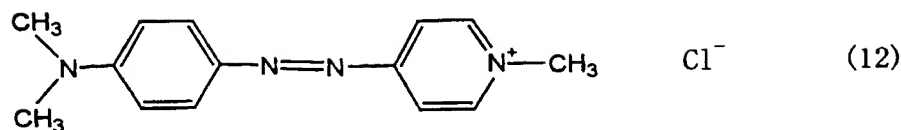
5 で示される 4-ジメチルアミノフェニルアゾ-2 N-メチル-3 N-メチルイミダゾリリウム・クロライド、



10 で示される 4-メチルアミノフェニルアゾ-2 N-メチル-5 N-メチルイミダゾリリウム・クロライド、

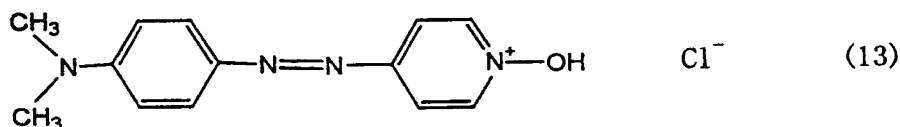


で示される 4-アミノフェニルアゾ-2 N-メチル-5 N-メチルイミダゾリリウム・クロライド、



で示される 4-ジメチルアミノフェニルアゾ-4 N-メチルピリジニウム・クロライド、

5



で示される 4-ジメチルアミノフェニルアゾ-4 N-オキシドピリジニウム・クロライド
が挙げられる。

10

これらのカチオン染料は、単独でも、2種以上を組み合わせ使用してもよく、その配合量も、所望の色調に応じて、適宜選択できるが、通常、第2剤の全量に対して、0.001～3重量%配合する。

15

本発明の第1の態様におけるパーマネントウェーブ第2剤は、所望の成分を混合するような常法に従って、通常の剤形とすることができ、上記カチオン染料と、第2剤成分として必須の酸化剤である過酸化水素、臭素酸カリウム、臭素酸ナトリウム、過ホウ酸ナトリウムまたはこれらの混合物の他、所望により、適当な溶解剤、浸透剤、湿潤剤、養毛剤、乳化剤、香料等の通常使用される公知の成分が適宜配合される。また、染料と、酸化固定化剤とを別個の組成物とし、使用時に混合する2剤形の組成物とすることもできる。

20

本発明の第1の態様におけるパーマネントウェーブ第2剤は、公知の第2剤と同様にして使用でき、また、2剤形の場合は、使用時に混合してもよい。

[第2の態様]

本発明の第2の態様における染毛方法は、パーマネントウェーブ処理を施した毛髪を、上記した組成物で染毛することにより行える。

2 剤形の場合、用いる染料組成物としては、カチオン染料を 0.001～3 重量%含有する水溶液が好ましい。特に、pH 5 以上、好ましくは、pH 5～10 に調整した、水を 60 重量%以上、好ましくは 80 重量%以上含有する水性溶液が好ましい。染毛は、例えば、パーマネントウェーブ第 1 剤および染料を含有して

5 いない第 2 剤で毛髪にパーマネントウェーブ処理を施した後、カチオン染料を含有する組成物を毛髪に塗布し、適宜の時間、例えば、2～30 分間放置し、ついで、十分洗浄し、乾燥することにより行える。かくして、パーマネントウェーブ効果に影響を与えることなく、高い染着性および堅牢性の染毛ができる。

10 発明を実施するための最良の形態

つぎに、試験例および実施例を挙げて本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、以下、特に断らない限り、「%」は、いずれも「重量%」である。

15 試験例 1

直接染料を含有するパーマネントウェーブ第 2 剤の経時的安定性

直接染料である酸性染料、タール系色素およびカチオン染料を、それぞれ有効成分換算した重量が 0.2 % になるように秤取し、下記の表 1 に示す処方

のパーマネントウェーブ第 2 剤に添加、攪拌した。

20 酸性染料として、黒色 401 号、紫色 401 号、橙色 205 号を、タール系色素として、HC BLUE 2、HC YELLOW 2 (JAMES ROBINSON 製) を、また、カチオン染料として、(A) (1-メチル-1-パラメトキシフェニル)-2-(1-メチン-4-N-メチルピリジニリウム) ヒドラジン・クロライド、(B) 4-ジメチルアミノフェニルアゾ-2-N-メチル-5-N-メチルイミダゾリリウム・クロライド、(C) 4-アミノフェニルアゾ-2-N-メチル-5-N-メチルイミダゾリリウム・クロライド (Ciba Specialty Chemicals 製) を用いた。

25

表 1

成分	配合量 (%)
臭素酸ナトリウム	8. 5 0
リン酸三ナトリウム	0. 2 7
リン酸	0. 0 9
精製水	バランス

室温で約 1 0 分間攪拌した後、染料を含有するパーマネントウェーブ第 2 剤をろ紙 (TOYO ADVANTEC No. 2、Circle Size: 1 2 5 mm) でろ過して、試料とした。試料を 4 5℃に保存し、試料中の染料の溶解性、pH、可視部の吸収スペクトルの経時的安定性について評価した。

染料の溶解性についての評価は、つぎの基準に基づいて行った。

○ : 2 週間前と変化なし。

× : 染料析出。

pH は、HORIBA 製の pH メーターを使用して測定した。また、可視部の吸収スペクトルの評価は、可視部吸収スペクトルにおける最大吸収波長の吸光度を、HITACHI U-3 2 1 0 (光路長 1 0 mm の石英セル使用) で測定し、当初の測定値を 1 0 0 % としたときの、4 週間後の溶解している染料の残存率を算出した。

結果を表 2 に示す。

表 2

		黒色	紫色	橙色	HC	HC	カチオン染料		
		401号	401号	205号	BLUE2	YELLOW2	(A)	(B)	(C)
染料の溶解性 (45℃)	2 週	×	×	×	○	○	○	○	○
	4 週	○	○	○	○	○	○	○	○
pH (45℃)	1 週間	6.43	6.54	6.44	6.43	6.43	6.43	6.42	6.41
	2 週	6.44	6.52	6.43	6.44	6.42	6.42	6.41	6.40
	4 週	6.45	6.54	6.45	6.15	6.44	6.42	6.43	6.41
45℃、4 週間後の染料の残存率 (%)		87.0	92.2	98.7	0.00	97.6	99.6	102.0	98.0

表 2 に示すごとく、染料を含有するパーマネントウェーブ第 2 剤において、経時的に安定な染料は、カチオン染料と、タール系色素の HC YELLOW 2 であること

が判明した。

試験例 2

染料を含有するパーマネントウェーブ第 2 剤の染着性試験および堅牢性試験

- 5 山羊毛約 2 g に、パーマネントウェーブ第 1 剤約 2 g を塗布し、30℃の恒温槽中で 15 分間放置した。試験例 1 と同様な、ろ過したパーマネントウェーブ第 2 剤約 2 g を毛に塗布し、シャンプーとリンスをして、十分に水ですすいだ。乾燥後、毛への染着性を評価した。

- 10 また、染着性試験によって染着した毛を、染着後 24 時間放置し、ついで、0.03%ポリオキシエチレン(2EO)アルキル(12, 13)エーテル硫酸ナトリウム水溶液 300 ml に 80℃で 10 分間浸した。その後、温水で十分すすぎ、乾燥させて、試験後の毛への染着性により、堅牢性を評価した。評価は、つぎの基準に基づいて行った。

- ◎：濃く染着しており、山羊毛の白色が目立たない。

- 15 ○：山羊毛の白色が目立たない程度に染着している。

△：染着しているが、山羊毛の白色が目立つ。

×：山羊毛の白色のみ。

結果を表 3 に示す。

20 表 3

染料	染着性	堅牢性
黒色 401 号	○	×
紫色 401 号	×	×
橙色 205 号	△	×
HC BLUE 2	○	×
HC YELLOW 2	○	×
カチオン染料 (A)	◎	◎
(B)	◎	◎
(C)	◎	◎

表 3 に示すごとく、カチオン染料が、最もよい染着性および堅牢性を示した。

試験例 3

カチオン染料を含有するパーマネントウェーブ第2剤を使用して染毛した場合と、パーマネントウェーブ処理後の毛髪をカチオン染料水溶液で染毛した場合のウェーブ効率およびウェーブ保持率の測定

ウェーブ効率は、人毛を用いてキルビー法で評価した。

カチオン染料を含有するパーマネントウェーブ第2剤での染毛の場合は、第1剤について第2剤それぞれ50gに浸し、処理温度30℃、処理時間15分で処理した。この試験においては、上記カチオン染料(B)を0.05%含有するパーマネントウェーブ第2剤を使用し、第2剤処理後、水洗し、検体を器具からはずし、ウェーブ効率を測定した。

パーマネントウェーブ処理後染毛する場合は、パーマネントウェーブ第1剤および染料を含まない第2剤を用いて上記と同様にパーマネントウェーブ処理を行い、第2剤処理後、十分に水洗し、pHを9に調整したカチオン染料(B)の0.05%水溶液に検体を浸した。処理温度30℃、処理時間30分で処理した。その後、十分水洗し、検体を器具からはずし、ウェーブ効率を測定した。

ウェーブ保持率については、ウェーブ効率測定後の毛髪を20%ラウリル硫酸ナトリウム水溶液に、60℃、20分間加熱して虐待テストを行い、上記と同様に、ウェーブ効率を測定し、虐待テスト前のウェーブ効率に対する虐待テスト後のウェーブ効率の割合を算出して、比較した。

対照として、パーマネントウェーブ第1剤と、染料を含有しない第2剤で処理した毛髪について、同様に虐待テストを行い、テスト前後のウェーブ効率を測定し、ウェーブ保持率を算出した。

結果を表4に示す。

表 4

	カチオン染料を含有する パーマ2剤で染毛	パーマ処理後カチオン染料水溶液 で染毛	パーマ処理のみ
ウェーブ効率 (%)	75.32	74.81	74.34
ウェーブ保持率 (%)	74.79	68.39	73.16

表 4 に示すごとく、カチオン染料は、パーマメントウェーブ効果を妨げない。

試験例 4

カチオン染料を含有するパーマメントウェーブ第 2 剤での染着性と、パーマメントウェーブ処理し毛へのカチオン染料溶液の染着性

重さ約 2 g の山羊毛にパーマメントウェーブ第 1 剤についてカチオン染料 (B) を 0.05% 含有する第 2 剤を 2 g 塗布し、30℃の恒温槽中に 15 分間放置した。第 2 剤処理後、シャンプーとリンスをして十分に水ですすぎ、乾燥して染着性を評価した。

つぎに、パーマメントウェーブ第 1 剤および染料を含有しない第 2 剤を 2 g 塗布し、上記と同じ条件でパーマ処理した。第 2 剤処理後、十分に水洗し、このパーマメントウェーブ処理した毛と、未処理毛に、pH 9 に調整したカチオン染料 (B) の 0.05% 水溶液 2 g を塗布し、処理温度 30℃、処理時間 30 分で処理した。シャンプーとリンスをして、十分に水ですすいだ後、乾燥して染着性を評価した。染着性は、JIS の標準色票における明度で評価した。この値が小さい程、染着性が高いことを示す。

結果を表 5 に示す。

表 5

染毛条件	カチオン染料を含有するパーマ 2 剤で染毛	パーマ処理後カチオン染料水溶液で染毛	未処理の毛をカチオン染料水溶液で染毛
染着性	4	3.5	5

表 5 に示すごとく、パーマ処理により、染着性が高くなる。

試験例 5

カチオン染料の pH による染着性への影響

カチオン染料 (C) の 0.05% 水溶液を pH 3、5、7、9 および 11 に調

整し、約 2 g の山羊毛に 4 g 塗布して、30℃の恒温槽中に 30 分間放置した。
シャンプーとリンスをし、十分に水洗した後、乾燥し、試験例 4 と同様に染着性
を評価した。

結果を表 6 に示す。

表 6

pH	3	5	7	9	11
染着性	6.5	6.0	5.7	5.3	5.0

表 6 に示すごとく、カチオン染料水溶液の pH が高いほど染着性が高い。しか
し、pH 10 以上だと、人体に用いるには刺激が強く、適さないことから、pH 5
以上、好ましくは pH 9 に調整するのがよい。なお、一般にパーマネントウェー
ブ第 2 剤の pH は 4 ~ 10.5、通常 pH 6 ~ 8 に調整されているので、カチオン
染料をパーマネントウェーブ第 2 剤に配合した場合でも、高い染着性が期待でき
る。また、この試験では、未処理の山羊毛を染毛したが、パーマネントウェーブ
処理後の毛においては、未処理の毛よりも染着性が高いだけで、pH による染着
性の傾向は、未処理毛と同様と予測される。

試験例 6

染料水溶液中の水の含有量によるカチオン染料の染着性への影響

プロピレングリコールを 0、10、20、30、40 および 50 % 配合した、
カチオン染料 (C) の 0.05 % 水溶液を、それぞれ pH 9 に調整した。それら
を約 2 g の山羊毛に 4 g 塗布し、30℃の恒温槽中に 30 分間放置した。シャン
プーとリンスをして、十分に水洗した後、試験例 4 と同様に染着性を評価した。

結果を表 7 に示す。

表 7

プロピレングリコール wt%	0	10	20	30	40	50
染着性	6.5	6.8	7.0	7.7	8.5	9.0

表 7 に示すごとく、プロピレングリコール 30% 以上、特に、40 および 50% では染着性がかなり低下することから、水の配合量は 70% 以上、好ましくは 80% 以上である。

実施例 1

過酸化水素を用いたパーマメントウェーブ第 2 剤組成物

以下の処方の第 2 剤組成物を常法に従って調製した。

成 分

%

(1-メチル-1-フェニル)-2-

0.2

(1-メチン-4-N-メチルピリジニリウ

ム) ヒドラジン・メチルサルフェート

過酸化水素水 (35%)

4.3

セタノール

0.5

還元ラノリン

0.35

アセトアニリド

0.02

ピロリン酸ナトリウム

0.025

リン酸、精製水

バランス

(pH をリン酸で 6.5 に調整)

用いた第 1 剤の処方は以下のとおりである。

成 分

%

チオグリコール酸アンモニウム液

13.6

(チオグリコール酸として 50%)

重炭酸アンモニウム

3.5

エデト酸二ナトリウム

0.1

モノエタノールアミン、精製水

バランス

(pHをモノエタノールアミンで9.0に調整)

常法に従い、白髪の毛先をペーパーで保護して直径1.5cmのプラスチック製ロッドに巻き付けて、上記の第1剤中に30℃で15分間浸漬した後、流水で1分間水洗し、ついで第2剤中に30℃で15分間浸漬し、水洗、シャンプーしてパーマネントウェーブおよび染毛処理を行なった。その結果、白髪は根元から毛先まで均一なウェーブがかかり、かつ黄色に染まった。

実施例2

10 臭素酸カリウムを用いたパーマネントウェーブ第2剤組成物

以下の処方第2剤組成物を常法に従って調製した。

成分

%

4-ジメチルアミノフェニルアゾ-2-N-メチルー

0.2

5-N-メチルイミダゾリリウム・クロライド

15 臭素酸カリウム

10.2

ラウリルジメチル酢酸ベタイン

1.0

塩化セチルトリメチルアンモニウム

0.6

安息香酸ナトリウム

0.3

サリチル酸

0.05

20 リン酸三ナトリウム

0.27

リン酸、精製水

バランス

(pHをリン酸で6.5に調整)

用いた第1剤の処方は以下のとおりである。

成分

%

25 塩酸L-システイン

7.0

セタノール

0.5

オレイルアルコール

0.5

ポリオキシエチレンセチルエーテル(10EO)

1.0

ポリオキシエチレンセチルエーテル(15EO)

1.0

エデト酸二ナトリウム	0. 1
モノエタノールアミン、精製水	バランス

(pHをモノエタノールアミンで9. 0に調整)

- 5 上記第1剤および第2剤を用いて実施例1と同様にパーマネントウェーブおよび染毛処理を行なった。その結果、白髪は根元から均一なウェーブがかかり、かつ赤色に染まった。

実施例3

酵素を用いたパーマネントウェーブ第2剤組成物

- 10 以下の処方の第2剤組成物を常法に従って調製した。ウリカーゼは、第2剤処理時直前に添加した。

成 分	%
4-アミノフェニルアゾ-2N-メチル-5N-メチルイミダゾリリウム・クロライド	0. 2
15 ウリカーゼ (20単位・mg)	1. 0
尿酸	1. 0
グリセリン	3. 0
精製水	バランス

用いた第1剤の処方は、以下のとおりである。

20 成 分	%
チオグリコール酸アンモニウム液 (チオグリコール酸として50%)	13. 0
ポリオキシエチレンセチルエーテル (10EO)	1. 0
ポリオキシエチレンセチルエーテル (20EO)	1. 0
25 ラウリル硫酸ナトリウム	0. 5
加水分解コラーゲン液	0. 4
エデト酸二ナトリウム	0. 1
アンモニア水、精製水	バランス
(pHをアンモニア水で9. 0に調整)	

実施例 1 と同様にして、パーマネントウェーブおよび染毛処理を行なった。その結果、白髪は根元から毛先まで均一なウェーブがかかり、かつ橙色に染まった。

実施例 4

5 臭素酸ナトリウムを用いたパーマネントウェーブ第 2 剤組成物

以下の処方の、酸化固定剤および染料溶液からなる 2 剤系の組成物を常法に従って調製した。

酸化固定剤

成 分		%
10	臭素酸ナトリウム	17.0
	ラウリルジメチル酢酸ベタイン	1.5
	塩化セチルトリメチルアンモニウム	1.0
	安息香酸ナトリウム	0.6
	サリチル酸	0.1
15	リン酸三ナトリウム	0.54
	リン酸、精製水	バランス
	(pH をリン酸で 6.5 に調整)	

染料溶液

成 分		%
20	4- (4-アミノフェニルアミノ) フェニルアゾー 2 N-メチルー 5 N-メチルイミダゾリリウム・クロライド	0.4
	モノエタノールアミン、精製水	バランス
	(pH をモノエタノールアミンで 8.0 に調整)	

第 1 剤は、実施例 3 と同様なものを使用した。

25 使用時に、酸化固定剤と、染料溶液を 1 : 1 の比率で混合した以外は、実施例 1 と同様にして、パーマネントウェーブおよび染毛処理を行なった。その結果、白髪は根元から均一にウェーブがかかり、かつ紫色に染まった。

実施例 5

臭素酸ナトリウムを用いたパーマメントウェーブ第2剤組成物

以下の処方の、酸化固定剤および染料溶液からなる2剤系の組成物を常法に従って調製した。

酸化固定剤

5	成 分	%
	臭素酸ナトリウム	8. 5
	ラウリルジメチル酢酸ベタイン	1. 0
	塩化セチルトリメチルアンモニウム	0. 6
	安息香酸ナトリウム	0. 3
10	サリチル酸	0. 05
	リン酸三ナトリウム	0. 27
	リン酸、精製水	バランス
	(pHをリン酸で6. 5に調整)	

染料粉末

15	成 分	%
	(1-メチル-1-パラメトキシフェニル)-	0. 02
	2-(1-メチン-4-N-メチルピリジニリ	(酸化固定剤に対して)
	ウム) ヒドラジン・クロライド	
	3-アミノ-7-(ジメチルアミノ)-2-	0. 02
20	メトキシフェノキサジン-5-イウム・クロライド	(酸化固定剤に対して)

第1剤は、実施例3と同様なものを使用した。

使用時に、酸化固定剤と、染料粉末10：1の比率で混合した以外は、実施例1と同様にして、パーマメントウェーブおよび染毛処理を行なった。その結果、白髪は根元から均一にウェーブがかかり、かつ緑色に染まった。

実施例6

パーマメントウェーブ処理した毛髪の染毛方法

以下の処方の染料溶液を調製した。

成 分	%
-----	---

(1-メチル-1-パラメトキシフェニル)-2- 0.2

(1-メチン-4N-メチルピリジニリウム)

ヒドラジン・クロライド

ヒドロキシエチルセルロース 2.5

5 トリエタノールアミン、精製水 バランス

(pHをトリエタノールアミンで8.0に調整)

酸化固定剤は実施例5と、また、第1剤は実施例3と同様なものを使用した。

実施例1におけると同様に第1剤および酸化固定剤でパーマネントウェーブ処理を行なった。その後、染料溶液を白髪に塗布し、30℃にて30分間処理し、
10 水洗し、シャンプーし、乾燥した。その結果、白髪は、根元から毛先まで均一なウェーブがかかり、かつ黄色に染まった。

産業上の利用の可能性

本発明によれば、従来のパーマネントウェーブ第2剤組成物に特定のカチオン染料を配合ないしは組み合わせることにより、安定性、染着性および堅牢性に優れたパーマネントウェーブ第2剤組成物が提供される。また、本発明によれば、

5 パーマネントウェーブ処理を施した毛髪を、上記組成物で染毛することにより、パーマネントウェーブ効果に影響を与えることなく、高い染着性および堅牢性を有する染毛を行い得る。

請求の範囲

1. 所望により非局在化できる第四級窒素原子と、 $-X=N-$ 結合（ここに、
Xは、窒素原子または $-CH-$ を意味する）を含むカチオン染料を配合してなる
5 パーマネントウェーブ第2剤組成物。

2. カチオン染料が、式（I）：



[式中、Zは、窒素原子または $-CH-$ ；AおよびBは、所望により1個以上の
ハロゲン原子あるいは1個以上の NR_1R_2 基または OR_1 基で置換されていても
10 よい芳香族ベンゼン環または複素環； R_1 および R_2 は、同一または異なって、
各々、水素、 C_{1-8} アルキル、 C_{1-4} ヒドロキシアルキルまたはフェニル； X^-
は、アニオンを意味する]

で示される請求項1記載の組成物。

3. カチオン染料の量が0.001～3重量%である請求項1記載の組成物。

15 4. 酸化固定剤と、カチオン染料組成物との2剤形を有する請求項1記載の組成物。

5. パーマネントウェーブ処理を施した毛髪を、所望により非局在化できる第四級窒素原子と、 $-X=N-$ 結合（ここに、Xは、窒素原子または $-CH-$ を意味する）を含むカチオン染料を配合した組成物で染毛することを特徴とする染毛
20 方法。

6. カチオン染料が、請求項2記載の式（I）で示される染料である請求項5記載の染毛方法。

7. 組成物におけるカチオン染料の量が0.001～3重量%である請求項5記載の染毛方法。

25 8. 染料組成物が、染毛時にpH5以上の水溶液である請求項5記載の染毛方法。

9. 染料組成物が、水を60重量%以上含有する水溶液である請求項8記載の染毛方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/00523

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁶ A61K7/13, A61K7/09

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁶ A61K7/13, A61K7/09

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 8-507545, A (CIBA-Geigy AG.), 13 August, 1996 (13. 08. 96) & WO, 95/15144, A1 & EP, 681464, A1 & AU, 9481447, A & CN, 1117265, A	1-9
A	JP, 9-151121, A (Hoyu Co., Ltd.), 10 June, 1997 (10. 06. 97) (Family: none)	1-9
A	JP, 55-22638, A (Haruo Yamaguchi), 18 February, 1980 (18. 02. 80) (Family: none)	1-9

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
26 April, 1999 (26. 04. 99)

Date of mailing of the international search report
11 May, 1999 (11. 05. 99)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

国際調査報告

国際出願番号 PCT/J P 99/00523

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl⁸ A61K7/13, A61K7/09

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl⁸ A61K7/13, A61K7/09

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P, 8-507545, A (チバーガイギー アクチエンゲゼル シャフト), 13.8月.1996(13.08.96) & WO, 95/15144, A1 & EP, 681464, A1 & AU, 9481447, A & CN, 1117265, A	1-9
A	J P, 9-151121, A (ホーユー株式会社), 10.6月.1997(10. 06.97) (ファミリーなし)	1-9
A	J P, 55-22638, A (山口春夫), 18.2月.1980(18.02.80) (フ ァミリーなし)	1-9

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

26.04.99

国際調査報告の発送日

11.05.99

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

福井 悟

4C

9160

電話番号 03-3581-1101 内線 6613

